




ANTI-FOGGING HYDROPHILIC RESIN COATINGS

Patent number: DE2161645
Publication date: 1973-06-14
Inventor: PENNEWISS HORST DR; PLAINER HERMANN DIPL
CHEM DR; SCHLEIER WALDEMAR
Applicant: ROEHM GMBH
Classification:
- **international:** C09D3/80
- **european:** C08F8/00; C09D133/06B2; C09K3/18
Application number: DE19712161645 19711211
Priority number(s): DE19712161645 19711211

Also published as:

 US3865619 (A)
 JP48066629 (A)
 GB1393739 (A)
 FR2162669 (A)

Report a data error he

Abstract not available for DE2161645

Abstract of corresponding document: **US3865619**

The method of forming an anti-fogging coating on an optical surface by applying a solution of a hydrophil film-forming resin in a water-miscible organic solvent to said surface to form a coating thereon and then drying and hardening said coating, said hydrophilic resin comprising:

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 09 d, 3/80

52

Deutsche Kl.: 22 g, 3/80

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 161 645

Aktenzeichen: P 21 61 645.5

Anmeldetag: 11. Dezember 1971

Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Beschlagverhinderndes Beschichtungsmittel

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Pennewiß, Horst, Dr.; Plainer, Hermann, Dipl.-Chem. Dr.;
Schleier, Waldemar, 6100 Darmstadt

DT 2161645

Pat/Dr.Hh/Voi/9

Beschlagverhinderndes Beschichtungsmittel

Die Erfindung betrifft Beschichtungsmittel zum Überziehen von lichtdurchlässigen oder lichtreflektierenden Gegenständen mit einer beschlagverhindernden Beschichtung, die aus einem hydrophilen Kunststoff besteht.

Beschlagschutzbeschichtungen aus hydrophilen Polymeren sind z.B. aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 928 409 bekannt. Sie sind im wesentlichen aus Hydroxyalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure und gegebenenfalls Comonomeren mit Carboxyl- oder Aminogruppen aufgebaut und vorzugsweise vernetzt. Unvernetzte oder schwach vernetzte Beschichtungen dieser Art haben ein hohes Wasseraufnahmevermögen und in einigen Fällen die Fähigkeit, nach vollständiger Wassersättigung überschüssiges Wasser auf ihrer Oberfläche zu einem gleichmäßigen, die Durchsicht nicht behindernden Film zu spreiten. Der Nachteil dieser Beschichtungen liegt in ihrer mangelnden Kratz- und Haftfestigkeit. Im gequollenen Zustand werden sie schon durch leichtes Wischen mit dem Finger irreversibel beschädigt oder von der Unterlage gelöst. Diesem Mangel kann man durch stärkere Vernetzung abhelfen, jedoch geht damit gleichzeitig die Wasseraufnahmefähigkeit zurück. Die Wasserspreitung auf der gesättigten Oberfläche geht dabei vollständig verloren.

Weiterhin ist es aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 111 374 bekannt, Gläser mit einer Beschichtung, die ein hydrophiles, polymeres Salz als wirksame Komponente enthält, beschlagfrei auszurüsten, wobei ein Ion kovalent an das polymere Skelett gebunden und das Gegenion frei ist.

2161645

Die notwendige Kratzfestigkeit läßt sich durch nachträgliche Vernetzung der Beschichtung erreichen, jedoch wird dadurch die Haftfestigkeit am Glas beeinträchtigt. Diesem Nachteil begegnet man durch eine gut am Glas haftende, weniger hydrophile Unterbeschichtung, die als Haftvermittler wirkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verhältnis von mechanischer Festigkeit und Wasseraufnahmefähigkeit von Besonlagschutzbeschichtungen so zu verbessern, daß man mit einer einzigen Beschichtung sowohl gut haftende, kratzfeste Überzüge mit hinreichender Wasseraufnahme als auch stark wasseraufnehmende, nicht absorbiertes Wasser spreitende Beschichtungen von hinreichender Kratzfestigkeit herstellen kann. Die Aufgabe konnte aufgrund der Erkenntnis gelöst werden, daß ein optimaler Ausgleich zwischen Wasseraufnahmevermögen, Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit an ein bestimmtes Quellverhalten und an bestimmte Grenzwerte des hartmachenden bzw. weichmachenden Charakters der nicht-hydrophilen Comonomeren gebunden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel zum Überziehen von lichtreflektierenden oder lichtdurchlässigen Oberflächen von Gegenständen aus Glas, Kunststoff oder Metall mit einer beschlagverhindernden Beschichtung, bestehend aus einer pigment- und füllstofffreien alkoholischen Lösung eines hydrophilen Kunststoffes, der salzartige Gruppen enthält, gegebenenfalls vernetzbar ist und der

- a) zu 12 bis 30 Gew.-% aus einem äthylenison ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren mit einer salzartigen Gruppe

2161645

- b) zu 40 bis 88 Gew.-% aus einem oder mehreren Estern der Acryl- oder/und Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoholrest und gegebenenfalls weiteren polymerisierbaren Monomeren in Mengen bis zu 5 Gew.-%, wobei ein solches Monomeres bzw. ein solches Monomerengemisch gewählt worden ist, dessen Polymerisat einen t_{max} -Wert zwischen 30 und 80°C aufweist, und
- c) zu 0 bis 30 Gew.-% aus einer Vernetzungskomponente

aufgebaut ist, wobei das salzartige Monomere (a) und gegebenenfalls die Vernetzungskomponente (c) innerhalb der angegebenen Grenzen einen solchen Anteil des Kunststoffes bilden, daß die getrocknete bzw. vernetzte Beschichtung von 30 bis 50 µm Dicke in Wasser bei 20°C innerhalb von 3 Stunden um 20 bis 200%, bezogen auf ihr ursprüngliches Volumen, anquillt (Quellungswert).

Beschichtungen mit einem Quellungswert von etwa 20% zeichnen sich durch verhältnismäßig hohe Härte und Kratzfestigkeit, auch in gequollenem Zustand, aus und sind deshalb für Brillen, insbesondere Schi- und Motorradbrillen, für Kraftfahrzeugscheiben, Zahnarztspiegel und dergleichen geeignet. Demgegenüber ergeben Beschichtungsmittel mit Quellungswerten von etwa 200% verhältnismäßig weiche Überzüge, auf denen Wasser gespreitet wird. Sie können in solchen Fällen angewendet werden, wo keine Gefahr einer mechanischen Beanspruchung der Beschichtung besteht, z.B. an der Innenseite von Kraftfahrzeugleuchten oder von nicht hermetisch verschlossenen Doppelscheiben. In Fällen, in denen eine mechanische Beanspruchung der Oberfläche nur ausnahmsweise auftritt oder kleinere Verletzungen der Beschichtung geduldet werden können, kann je nach der Lage des Anwendungsfalles ein

2161645

mittlerer Wert des Quellungsgrades im Bereich von z.B. 80 bis 150 % gewählt werden. Dies gilt beispielsweise für die Verglasung von Gewächshäusern und Blumenfenstern, für Badezimmerspiegel usw.

Die Monomeren mit salzartiger Gruppe können entweder Salze polymerisierbarer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren oder Salze von polymerisierbaren Aminen bzw. quartäre Ammoniumsalze sein. Geeignet sind z.B. die Salze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, die Halbestere der genannten Dicarbonsäuren sowie die Salze der Vinylsulfonsäure oder des Methacryltaurins. Acryl- und Methacrylsäure sind bevorzugt. Als Kationen kommen bevorzugt die Alkalimetalle, daneben auch die Erdalkalimetalle oder die von Aminen, wie Trimethylamin, Tributylamin, Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Diäthylamin oder von Ammoniak abgeleiteten Kationen in Betracht. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen des Kunststoffes erst nach dem Auftragen der Beschichtung und gegebenenfalls Härtung zu neutralisieren, indem man eine wäßrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxyds oder eines Amins einwirken läßt.

Als Salze von polymerisierbaren Aminen kommen z.B. die Chloride, Sulfate, Methosulfate, Acetate oder Phosphate der Vinylpyridine oder der Aminoalkylester und Aminoalkylamide α - β - ungesättigter Carbonsäuren, wie Dimethylaminoäthyl-acrylat oder -methacrylat, Benzylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Piperidinoäthyl- oder Morpholinoäthylacrylat oder -methacrylat usw. in Betracht. Auch in diesem Falle ist es möglich, die Neutralisation mit der entsprechenden Säure erst nach der Bildung des Überzuges vorzunehmen.

2161645

Mit besonderem Vorteil werden polymerisierbare quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt, die sich z.B. von den zuvor genannten Aminoalkylestern oder Aminoalkylamiden der Acryl- oder Methacrylsäure ableiten können.

Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird so ausgewählt, daß ein allein daraus hergestelltes Polymerisat eine Erweichungstemperatur bzw. Temperatur des Dämpfungsmaximums im Torsionsschwingungsversuch nach DIN 55 445* von 30 bis 80°C hätte. Bei härterer Einstellung besteht die Gefahr, daß der Überzug im trockenen Zustand schlecht auf der Unterlage haftet. Liegt die Erweichungstemperatur tiefer, so wird die Beschichtung insgesamt zu weich, vor allem im gequollenen Zustand. Ein Monomeres, das die genannte Voraussetzung allein erfüllt, ist Butylmethacrylat. Die anderen Ester der Acryl- und Methacrylsäure werden im allgemeinen in geeigneter Kombination, wie z.B. Methylmethacrylat - Äthylacrylat oder Methylmethacrylat - Butylacrylat, eingesetzt. Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit mehr als 4 C-Atomen im Alkoholrest oder Styrol wirken hydrophobierend und sollen deshalb höchstens in geringen Mengen, die 5% des Kunststoffgewichtes nicht überschreiten, am Aufbau des Kunststoffes beteiligt sein. Diese Mengenbegrenzung gilt auch für weniger hydrophobe Comonomere, wie Acryl- oder Methacrylnitril.

Als Comonomere neben den salzartigen Gruppen werden bei den aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 111 374 bekannten Beschichtungsmitteln nur Acryl- oder Methacrylnitril oder Styrol genannt. Die Homopolymerisate dieser Monomeren haben $t_{\lambda \max}$ -Werte über 100°C. Infolgedessen haften die Beschichtungsmittel auch bei schwacher Vernetzung so schlecht am Glas, daß eine Unterbeschichtung mit einem Haftvermittler unentbehrlich ist. Demgegenüber haften die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln hergestellten Überzüge an Glas und Kunststoff so gut, daß man auf einen Haftvermittler verzichten kann.

2161645

Die Vernetzungskomponente (c) kann zusammen mit den unter (a) und (b) genannten Monomeren Bestandteil eines wenigstens ternären Mischpolymerisats sein. Der Kunststoff kann aber auch neben einem Mischpolymerisat aus (a) und (b) die Vernetzungskomponente (c) als unabhängigen Bestandteil enthalten. Schließlich gibt es auch Ausführungsformen, bei denen die Komponente (c) aus mehreren Bestandteilen besteht, von denen einer oder einige mit den Monomeren der Komponenten (a) und (b) ein Mischpolymerisat bilden, während der übrige Teil der Komponente (c) als unabhängiger Bestandteil in dem Kunststoff vorliegt.

Die Vernetzungskomponente hat die Aufgabe, die Quellbarkeit der Beschichtung im Wasser zu begrenzen. Die im Einzelfall erforderliche Menge der Vernetzungskomponente richtet sich nach drei Faktoren:

- a) nach dem gewünschten Quellungswert bei den angegebenen Testbedingungen,
- b) nach dem Anteil und der Hydrophilie der salzartigen Monomeren,
- c) nach der Wirksamkeit des Vernetzungsmittels unter den Härtingsbedingungen.

Im unvernetzten Zustand quillt die Beschichtung im Wasser um so stärker an, je höher der Anteil salzartiger Gruppen ist, und geht gegebenenfalls in Lösung. Bei niedrigen Gehalten an salzartigen Monomereinheiten genügt eine schwache Vernetzung, um die Quellbarkeit auf den gewünschten Wert zu begrenzen. Bei hohem Gehalt an salzartigen Gruppen muß entsprechend stärker vernetzt werden. Stark hydrophile salzartige Gruppen, wie quartäre Ammoniumsalzgruppen oder Alkalicarboxylatgruppen

2161645

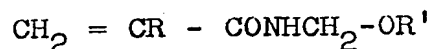
bedürfen einer stärkeren Vernetzung als schwächer hydrophile Gruppen, wie Ammoniumcarboxylatgruppen, um den gleichen Quellungswert zu erreichen. Auf eine Vernetzung kann unter Umständen gänzlich verzichtet werden, wenn das salzartige Monomere - insbesondere ein wenig hydrophiles Monomeres - in sehr geringer Menge eingebaut ist und ein Quellungswert von 200% auch im unvernetzten Zustand nicht überschritten wird. In manchen Fällen wird eine so schwache Vernetzung ausreichen, daß das Überzugsmittel auch im vernetzten Zustand noch in Alkoholen löslich ist. Genau genommen handelt es sich dann um eine Verzweigung. In diesem Falle kann die Vernetzung schon während der Polymerisation, beispielsweise durch Einbau von Verbindungen mit mehreren polymerisationsfähigen Doppelbindungen, wie Diacrylaten oder Dimethacrylaten von Glykolen oder Divinylbenzol, vorgenommen werden.

Eine stärkere Vernetzung, die zur Unlöslichkeit in Alkoholen führt, kann nur durch nachträgliche Härtung der Beschichtung herbeigeführt werden. Hierfür stehen eine ganze Auswahl bekannter Systeme zur Verfügung. Ihre Wirksamkeit ist aus der Technologie der wärmehärtbaren Überzüge, der Klebstoffe und Gießharze so gut bekannt, daß auf eine erschöpfende Beschreibung an dieser Stelle verzichtet werden kann. Wenn der erforderliche Quellungswert der Beschichtung sowie Art und Menge der salzartigen Komponente festliegen, kann durch wenige orientierende Versuche ermittelt werden, welche Menge der Vernetzungskomponente im Einzelfall erforderlich ist, um den Quellungswert auf die gewünschte Höhe einzustellen. In vielen Fällen hat man in der Variation der Härtungsbedingungen, besonders der Härtungstemperatur, einen weiteren Parameter zur Hand, mit dem man - ausgehend von einer bestimmten Zusammensetzung des Kunststoffs - den Quellungswert beeinflussen kann. Eine Erhöhung der Dauer und der Temperatur der Vernetzungsre-

2161645

aktion läßt den Vernetzungsgrad ansteigen und den Quellungs-
wert dementsprechend sinken. Der erfahrene Fachmann ist in
der Lage, sich mit einem einzigen Beschichtungsmittel einen
weiteren Bereich des Quellungswertes zwischen den Grenzen von
20 und 200% zu erschließen, indem er die Härtingsbedingungen
entsprechend variiert. Diese Möglichkeit ist nur dann einge-
schränkt, wenn das zu beschichtende Substrat nicht jeder
möglichen Härtingstemperatur ausgesetzt werden kann; dies
ist bei Kunststoffen, besonders wenn sie thermoplastisch
verformt sind, häufig der Fall.

Eine bevorzugte Vernetzungskomponente für die Überzugs-
mittel der Erfindung sind die N-Methylolverbindungen und
N-Methyloläther des Acryl- oder Methacrylamids. Sie haben die
allgemeine Formel



worin R Wasserstoff oder Methyl und R' Wasserstoff oder
vorzugsweise ein Alkylrest ist. Dieses Härtingssystem kann
durch Mitverwendung von ungesättigten, polymerisierbaren
Carbonsäuren, wie Acryl- oder Methacrylsäure, die die Härtings-
reaktion katalysieren, und gegebenenfalls von Hydroxyalkyl-
estern dieser Säuren, wie 2-Hydroxyäthylmethacrylat, 4-Hydroxy-
butylacrylat oder 2-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat,
die mit den Einheiten der Methylol- bzw. Methylolätheramide
unter Vernetzung reagieren, noch verbessert werden. In diesem
Fall bilden alle genannten Bestandteile mit den Komponenten
(a) und (b) ein Mischpolymerisat. Als zusätzlicher Katalysator,
der nicht an das Mischpolymerisat gebunden ist, kann Chlor-
wasserstoff mitverwendet werden. Die Härtingstemperatur, die
sonst bei 100 bis 150°C liegt, kann in Anwesenheit von Chlor-

309824/1019

214871

2161645

wasserstoff auf 70 bis 80°C gesenkt werden. Die Menge der gesamten Vernetzungskomponente kann im vorliegenden Fall 2 bis 30 Gew.-% betragen, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß dieser Bereich gelegentlich unter- oder überschritten wird.

Man kann diese Vernetzungskomponente durch alkohollösliche Aminoplastvorkondensate, die sich vorzugsweise von Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd ableiten und teilweise oder ganz mit niederen Alkoholen veräthert sind, ergänzen. Diese möglichen Bestandteile der Komponente (c) werden erst bei der Vernetzungsreaktion mit dem Mischpolymerisat chemisch verknüpft.

Als Beispiel für eine Vernetzungskomponente, die aus einem völlig unabhängigen Bestandteil des Kunststoffes neben dem aus den Komponenten (a) und (b) aufgebauten Mischpolymerisat besteht, seien Polyepoxyverbindungen genannt, wie ein Copolymerisat von Glycidylmethacrylat und Butylmethacrylat. Sie reagieren mit Carboxylgruppen des Mischpolymerisats unter Ausbildung von β -Hydroxyestergruppen. Diese Vernetzungsreaktion wird durch Amine katalysiert.

Andere geeignete Vernetzungskomponenten sind hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie Glykolmonomethacrylate und Polyisocyanate; Monomere mit tertiären Aminogruppen, wie Dimethylaminoäthylmethacrylat, und bifunktionelle Quaternisierungsmittel, wie Glykol-di-(chloracetat); oder azlaktongruppenhaltige Monomere, wie Isopropenyl-4,4-dimethyloxazolone, und ein primäres Diamin oder Polyamin. Grundsätzlich kann jedes bekannte Vernetzungssystem angewandt werden, das bei erhöhter Temperatur reagiert, wenn man es den Gegebenheiten des Einzelfalles entsprechend anwendet. Eine Vernetzung

309824/1019

2161645

über Autoxidation von Alkoxyalkylacrylaten oder -methacrylaten mit Luftsauerstoff oder Peroxiden in Anwesenheit von Siccativen läuft bereits bei Zimmertemperatur ab. In einigen Fällen sind Nebenreaktionen einer reaktiven Gruppe des Vernetzungssystems mit dem alkonolischen Lösungsmittel zu befürchten, z.B. bei Isocyanaten, Azlactonen und Epoxyden. Diese Nebenreaktionen lassen sich unterdrücken, indem man bei der Beschichtung und bei der Verdampfung des Lösungsmittels Temperaturen anwendet, bei denen diese Reaktionen nicht oder nur langsam ablaufen oder indem man Katalysatoren erst einwirken läßt, wenn der Alkonol verdampft ist. Die Nebenreaktionen sind dann wenig schädlich, wenn die funktionellen Gruppen in einem ausreichenden Überschuß vorliegen.

Die hydrophilen Kunststoffe werden in alkoholischer Lösung angewandt. Bevorzugt sind Alkohole mit nicht mehr als 4 C-Atomen, insbesondere Isopropyl- und Äthylalkonol. Es ist zweckmäßig, das Mischpolymerisat aus den Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c) unmittelbar in alkoholischer Lösung herzustellen und erforderlichenfalls vor der Anwendung mit der Komponente (c) oder einem Teil davon zu versetzen. Die Kunststoffkonzentration beträgt vorzugsweise 10 bis 40% (Feststoffgehalt). Für die Tauchbeschichtung soll die Viskosität der Lösung zwischen 5 und 200 cP liegen. Ein Zusatz von einigen Prozent eines hochsiedenden Lösungsmittels verbessert die optische Klarheit des Überzuges und bewirkt gleichzeitig eine verbesserte Haftung, wenn Kunststoffe beschichtet werden.

Die Schichtdicke hängt stark von den Erfordernissen des Anwendungsfalles ab. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Wasseraufnahmekapazität zu. Wenn hohe Wasseraufnahme und hohe Kratzfestigkeit erwünscht sind, wendet man eine dicke Schicht von z.B. 100 μ m eines Überzuges von niedrigem Quellungswert an. Wo es auf mechanische Festigkeit nicht ankommt, sind

2161645

dünne Schichten von z.B. 10 μ m eines Materials von hohem Quellungswert wirtschaftlicher. Wenn nur ein leichtes Beschlagen verhindert werden soll, z.B. bei Brillengläsern, genügen dünne Schichten mit verhältnismäßig niedrigem Quellungswert.

Der Überzug wird zweckmäßigerweise durch Spritzen oder Tauchen aufgebracht. Um eine* optische Reinheit zu gewährleisten, soll Feuchtigkeit bis zur vollständigen Trocknung und Aushärtung ferngehalten werden. Man trocknet bei 50 bis 70°C und härtet bei 70 bis 150°C, je nach dem erwünschten Quellungsgrad. Eine langsame Trocknung wirkt sich auf die Filmqualität vorteilhaft aus. Die Trocknungsgeschwindigkeit läßt sich beeinflussen, wenn man in einer Atmosphäre arbeitet, die mit den Dämpfen des Lösungsmittels angereichert ist.

Neben dem Beschlagschutzeffekt wird in vielen Fällen gleichzeitig eine antistatische Ausrüstung erreicht.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen für einige typische Fälle die wechselseitige Abstimmung des Anteils an salzartigen Gruppen mit Art und Menge der Vernetzungskomponente und der Härtingsbedingungen, ohne daß die beispielhaft genannten Werte Grenzen für die Variationsbreite der einzelnen Parameter setzen sollen. Zur Bestimmung des Quellungswertes (Wasseraufnahme bei 3-stündiger Lagerung eines gehärteten Überzuges von 30 bis 50 μ m Dicke (Trockenzustand) bei 20°C) verfährt man in folgender Weise:

In einer Petrischale von bekanntem Gewicht wird eine solche Menge der Beschichtungsmittellösung ausgegossen, daß nach dem Trocknen ein Film von 0,1 bis 0,5 mm Dicke entsteht.

* Gute

2161645

Die Schicht wird stufenweise, und zwar erst bei Zimmertemperatur an Luft, dann im Vakuum, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wird unter Bedingungen, die in Versuchen an dünn beschichteten Plättchen ermittelt worden waren, genärtet. Die Petrischale mit dem gehärteten Film wird gewogen und anschließend 3 Stunden bei 20° in destilliertem Wasser gelagert. Danach wird die Petrischale sorgfältig getrocknet, der gequollene Film vorsichtig abgetupft und die Schale gewogen. Nach Abzug des Gewichts der Petrischale läßt sich das Filmgewicht vor und nach der Quellung und daraus nach der Formel

$$Q = \frac{\text{Gewichtszunahme}}{\text{Gewicht des trockenen Films}} \cdot 100 \%$$

der Quellungswert Q bestimmen.

Um Wägefenler zu vermeiden, kann man auch die Quellung am trägerfreien Film bestimmen. Man verwendet dazu eine Petrischale, die mit einer Kochsalzlösung imprägniert war und verfäht wie oben. Nach dem Wässern läßt sich der Film von der Unterlage abtrennen. Er wird kurz zwischen Saugpapier abgetrocknet, gewogen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wiederum gewogen. Die Gewichtszunahme bei der Quellung ergibt sich aus dem Filmgewicht vor und nach der Trocknung. Der Quellungswert Q wird wieder nach der obigen Formel berechnet.

309824/1019

Beispiele

1. Eine Mischung aus 30 Teilen Methylmethacrylat, 25 Teilen n-Butylacrylat, 15 Teilen β -Hydroxy-n-propylacrylat, 10 Teilen N-(Isobutoxymethylen)-methacrylamid, 20 Teilen N-Trimethyl- (β -methacryloxy)-äthyl-ammoniumchlorid, 2 Teilen Methacrylsäure wird zusammen mit 50 Teilen n-Butanol und 50 Teilen Isopropanol während 4 Stunden zu einem Lösungsmittelgemisch aus 150 Teilen n-Butanol und 150 Teilen Isopropanol kontinuierlich zudosiert. Die Vorlage wird auf einer Temperatur von 90° gehalten. 0,5 Teile des Initiators (tert. Butylperoctoat) werden vorgelegt, 1 Teil befindet sich im zulaufenden Monomerengemisch und weitere 0,5 Teile werden 1 Stunde nach Ende des Zulaufs zugegeben. Nach insgesamt 12 Stunden ist die Polymerisation beendet. Die Viskosität der Lösung beträgt 20 cP. (Brookfield/Spindel 1/60 Upm/ 20°C). In diesem Mischpolymerisat ist die Esterkomponente (Methylmethacrylat-Butylacrylat) so zusammengesetzt, daß ein allein daraus hergestelltes Mischpolymerisat einen $t_{\lambda \text{ max}}$ -Wert von 42°C hätte.

Durch einen einfachen Tauchvorgang wird die Polymerlösung auf eine Makrolens* aufgebracht, wobei die Schicht unter Drehbewegungen gleichmäßig verteilt wird. Nach 5-stündigem, langsamen Trocknen an der Luft wird 16 Stunden bei 120°C eingebrannt. Die Schichtdicke beträgt nach einmaligem Tauchen etwa $20 \mu - 30 \mu$.

Infolge der relativ großen Schichtdicke besitzt der hydrophile Film eine hohe Kapazität zur Aufnahme kondensierten Wassers. Ein Spreiten aufgebrachter Wassertröpfchen wird nicht beobachtet, sie fließen im Gegenteil schnell wieder ab. Die Abriebfestigkeit im feuchten Zustand ist gut. Der Film bleibt bei

* Polycarbonat-

der Anwendung an der Innenseite eines Schibrillenglases dauernd beschlagfrei.

2. Ein Copolymerisat bestehend aus

- 46 Teilen Methylmethacrylat
- 25 Teilen n-Butylacrylat
- 6 Teilen β -Hydroxy-n-propylacrylat
- 4 Teilen N-(Methoxy-methylen)-methacrylamid
- 16 Teilen N-Trimethyl-(β -methacryl-oxy-äthyl)-
ammoniumchlorid
- 3 Teilen Methacrylsäure
- 2,5 Teilen tert. Butyl-peroctoat

in 400 Teilen Äthanol

wird wie beim Beispiel 1 hergestellt. Die Viskosität beträgt 14 cP (Brookfield, Spindel 1, 60 Upm, 20°C). Der t_{\max} -Wert eines Mischpolymerisats aus 46 Teilen Methylmethacrylat und 25 Teilen n-Butylacrylat beträgt 63°C.

- a) Zu 500 Teilen der erhaltenen Polymerisationslösung werden 2,5 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 25 Teile Dimethylformamid zugegeben. Eine Acrylglasscheibe wird in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise beschichtet. Nach 3-stündigem Trocknen in äthanolhaltiger Atmosphäre und weiterem 15-stündigen Trocknen an der Luft besitzt der Film eine hohe Oberflächenhydrophilie: Er ist mit Wasser benetzbar und vermag nach einer kurzen Anlaufzeit (die Hydrophilie steigt mit der Wasseraufnahme) kondensierende Wassertröpfchen zu spreiten. Die Abrieb- und Wasserfestigkeit ist verhältnismäßig gering, weshalb sich der Einsatz dieser Beschichtung nur bei Schutz vor mechanischer Beanspruchung empfiehlt.

- b) Der gemäß a) erzeugte Film wird 1 Stunde bei 70°C eingebrannt. Neben einer guten Kapazität zur Wasseraufnahme besitzt er eine ausreichende Wischfestigkeit im feuchten, gequollenem Zustand.
- c) Der gemäß a) hergestellte Film wird 14 Stunden bei 70°C eingebrannt. Die Wasseraufnahme erfolgt relativ träge und führt erst nach längerem Anquellen zu einem sicheren Beschlagschutz. Gleichzeitig ist die Abrieb- und Wasserfestigkeit ausgezeichnet.

3. Ein Copolymerisat, bestehend aus

27,5 Teilen Methacrylat
27,5 Teilen n-Butylacrylat
15 Teilen β -Hydroxyäthylacrylat
10 Teilen iso-Butoxymethylen-methacrylamid
20 Teilen Methacrylsäure
3 Teilen tert. Butylperoctoat
in 200 Teilen Isobutanol
u. 200 Teilen Isopropylglykol

wird nach dem unter Beispiel 1 genannten Verfahren hergestellt. Die Viskosität beträgt 135 cP (Brookfield, Spindel 1, 6 Upm, 20°C). Das aus der Esterkomponente (Methylmethacrylat-Butylacrylat) hergestellte Mischpolymerisat hätte einen $t_{\lambda_{\max}}$ -Wert von 32°C.

Das Copolymerisat wird, wie unter Beispiel 1 beschrieben, auf eine Polycarbonatscheibe aufgebracht und 16 Stunden bei 130°C eingebrannt. Die 30 - 40 μ m dicke Schicht wird durch Neutralisation oberflächlich hydrophil gemacht. Dazu taucht man sie 20 sec bei 23°C in 10%ige Natronlauge. Die Neutra-

2161645

lisation schreitet dabei bis zu einer Tiefe von etwa 20 μ fort. Anschließend wird kurz gewässert und an der Luft getrocknet. Die hydrophile Beschichtung zeichnet sich durch hohe Oberflächenhydrophilie (Benetzbarkeit mit Wasser) bei guter Abrieb- und Wasserfestigkeit aus.

4. Ein Copolymerisat bestehend aus

30 Teilen Methylmethacrylat
25 Teilen n-Butylacrylat
12 Teilen β -Hydroxy-n-propylacrylat
8 Teilen N-(Methoxy-methylen)-methacrylamid
25 Teilen Metnacrälsäure
2 Teilen tert. Butylperoctoat
in 400 Teilen Äthanol

wird nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt. Die Viskosität beträgt 19 cP. (Brookfield, Spindel 1, 60 Upm, 20°C). Der $t_{\lambda_{\max}}$ -Wert des nur aus der Esterkomponente (Metnylmethacrylat-Butylacrylat) hergestellten Mischpolymerisats liegt bei 39°C.

Die Polymerisatlösung wird mit 4 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Wie unter Beispiel 1 angegeben, wird eine Acrylglas-Scheibe beschichtet und 16 Stunden bei 95°C eingebrannt. Zur oberflächlichen Neutralisation der Schicht wird die beschichtete Scheibe 5 sec lang in 1%ige wäßrige Natronlauge bei 23°C eingetaucht. Anschließend wird kurz gewässert und an der Luft getrocknet. Gegenüber Beispiel 3 ist die Oberflächenhydrophilie noch verstärkt, während Abriebfestigkeit und Härte ausreichend sind.

2161645

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel zum Überziehen von lichtreflektierenden oder lichtdurchlässigen Oberflächen von Gegenständen aus Glas, Kunststoff oder Metall mit einer beschlagvernindernden Beschichtung, bestehend aus einer pigment- und füllstofffreien alkoholischen Lösung eines hydropnilen Kunststoffes, der salzartige Gruppen enthält und gegebenenfalls vernetzbar ist,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Kunststoff

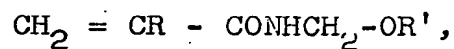
- a) zu 12 bis 30 Gew.-% aus einem äthylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren mit einer salzartigen Gruppe
- b) zu 40 bis 88 Gew.-% aus einem oder mehreren Estern der Acryl- oder/und Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoholrest und gegebenenfalls weiteren polymerisierbaren Monomeren in Mengen bis zu 5 Gew.-%, wobei ein solches Monomeres, bzw. ein solches Monomeren-gemisch gewählt worden ist, dessen Polymerisat einen $t_{\lambda \max}$ -Wert zwischen 30 und 60°C aufweist, und

- c) zu 0 bis 30 Gew.-% aus einer Vernetzungskomponente

aufgebaut ist, wobei das salzartige Monomere (a) und gegebenenfalls die Vernetzungskomponente (c) innerhalb der angegebenen Grenzen einen solchen Anteil des Kunststoffes bilden, daß die getrocknete bzw. vernetzte Beschichtung von 30 bis 50 μ m Dicke in Wasser bei 20°C innerhalb von 3 Stunden um 20 bis 200 %, bezogen auf ihr ursprüngliches Volumen, anquillt.

2161645

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungskomponente eine Verbindung der Formel



worin R Wasserstoff oder Methyl und R' Wasserstoff oder Alkyl sein kann, enthält.

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungskomponente weiterhin eine Säure und/oder einen Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure enthält und insgesamt einen Anteil von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Kunststoff, ausmacht.
4. Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das äthylenischen ungesättigte Monomere mit einer salzartigen Gruppe eine polymerisierbare quartäre Ammoniumverbindung ist.
5. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4 zum Überziehen von Brillengläsern und Verglasungen von Gebäuden und Kraftfahrzeugen.
6. Verwendung der Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Quellungswert von 20 bis 200% aufweisen.

309824/1019

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.